

Family list
4 family members for: **JP4199749**
Derived from 3 applications

- 1 MANUFACTURE OF SOLAR CELL**
Inventor: NISHIDA AKIYUKI; YAMAGATA KENJI
Applicant: CANON KK
EC: H01L31/18C
IPC: H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205 (+9)
Publication info: JP2640389B2 B2 - 1997-08-13
JP4199749 A - 1992-07-20
- 2 Process for producing a thin silicon solar cell**
Inventor: NISHIDA SHOJI (JP); YAMAGATA KENJI (JP)
Applicant: CANON KK (JP)
EC: H01L21/20C; H01L31/0224B2; (+1)
IPC: H01L21/20; H01L31/0224; H01L31/18 (+5)
Publication info: US5403751 A - 1995-04-04
- 3 METHOD FOR MANUFACTURING THIN SILICON SOLAR CELL**
Inventor: NISHIDA SHOJI (JP); YAMAGATA KENJI (JP)
Applicant: CANON KK (JP)
EC: H01L31/18C
IPC: H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205 (+9)
Publication info: WO9210003 A1 - 1992-06-11

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

MANUFACTURE OF SOLAR CELL

Patent number: JP4199749

Publication date: 1992-07-20

Inventor: NISHIDA AKIYUKI; YAMAGATA KENJI

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: H01L27/12; H01L21/02; H01L21/205; H01L31/04; H01L31/18; H01L27/12;
H01L21/02; H01L31/04; H01L31/18; (IPC1-7): H01L21/205; H01L27/12;
H01L31/04

- european: H01L31/18C

Application number: JP19900332231 19901129

Priority number(s): JP19900332231 19901129

Also published as:

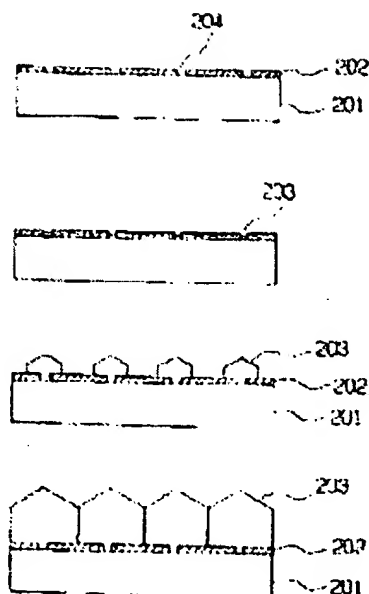


WO9210003 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP4199749

PURPOSE: To obtain an inexpensive thin solar cell with mass-production property and improved quality by allowing a polycrystalline thin-film solar cell with a high conversion efficiency which is formed on a wafer to be transferred to a support such as a glass. **CONSTITUTION:** A polycrystalline silicon thin film 203 which is an aggregate of single crystals whose crystal orientations and sizes are linear up can be formed by a selective epitaxial growth which is performed using regions of a non-nucleus forming surface 202 which is formed on a silicon wafer 201 and a silicon seed part 204 and the subsequent growth in the horizontal direction. At this time, before forming a continuous film completely, namely while a space remains between adjacent crest-type single crystals, the insulating film 202 is eliminated nearly completely by etching through this space, thus enabling the polycrystalline thin film 203 which is an aggregate of single crystals to be separated easily from the silicon wafer 201. Therefore, an inexpensive solar cell can be obtained by transferring a thin-type semiconductor layer which is formed on the silicon wafer to a substrate such as a glass substrate.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-199749

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月20日

H 01 L 31/04
21/205
27/12

B 7739-4M
7514-4M
7522-4M

H 01 L 31/04

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 16 頁)

⑭ 発明の名称 太陽電池の製造方法

⑯ 特 願 平2-332231

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 西 田 彰 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 山 方 憲 二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 荻上 豊規

明 細 書

1. 発明の名称

太陽電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) シリコンウエハ上に成長したエピタキシャル

層を剝離して得られる太陽電池の製造方法において、

i) シリコンウエハ上に絶縁層を形成する工程と、

ii) 前記絶縁層に周期的に微小の開口部を設けてシリコン表面を露出させる工程と、

iii) 選択的エピタキシャル成長および横方向成長により該開口部に生じた山型シリコン単結晶体同士が衝突するまで成長を行う工程と、

iv) 該単結晶体間に残った空隙を通して前記絶縁層を除去する工程と、

v) 該空隙を樹脂により埋める工程と、

vi) 前記山型単結晶体の表面に電極層を形成した後に、該表面を樹脂を介して基板に固定する工程と、

vii) 前記山型単結晶体とシリコンウエハとを分離する工程と、

viii) 分離した前記山型単結晶体に裏面電極を形成する工程とを含むことを特徴とする薄型シリコン太陽電池の製造方法。

(2) 前記山型単結晶体は成長後において絶縁層との界面近傍での面欠陥密度が $1 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ 以下である領域を少なくとも前記微小の開口部周辺に有する請求項(1)に記載の薄型シリコン太陽電池の製造方法。

(3) 前記選択的エピタキシャル成長および横方向成長が段階的に基板温度を変化させたCVD法により行われる請求項(1)又は(2)に記載の薄型シリコン太陽電池の製造方法。

(4) 前記絶縁層が Si_3N_4 である請求項(1)乃至(3)のいずれかに記載の薄型シリコン太陽電池の製造方法。

(5) 前記山型単結晶体を成長させる工程において、成長の初期段階に不純物添加を行う請求項(1)乃至(4)のいずれかに記載の薄型シリコン太陽電

池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は太陽電池の製造方法に関し、特にエネルギー変換効率が良好な太陽電池の製造方法に関する。

(従来技術)

各種機器において、駆動エネルギー源として太陽電池が利用されている。

太陽電池は機能部分に p-n 接合を用いており、該 p-n 接合を構成する半導体としては一般にシリコンが用いられている。光エネルギーを起電力に変換する効率の点からは、単結晶シリコンを用いるのが好ましいが、大面積化および低コスト化の点からはアモルファスシリコンが有利とされている。

近年においては、アモルファスシリコンなみの低コストと単結晶シリコンなみの高エネルギー変換効率とを得る目的で多結晶シリコンの使用が検討されている。ところが、従来提案されている方

法では塊状の多結晶をスライスして板状体としこれを用いていたために厚さを 0.3 mm 以下にすることは困難であり、従って光量を十分に吸収するのに必要以上の厚さとなり、この点で材料の有効利用が十分ではなかった。即ちコストを下げるためには十分な薄型化が必要である。

そこで、化学的気相成長法 (CVD) 等の薄膜形成技術を用いて多結晶シリコンの薄膜を形成する試みがなされているが、結晶粒径がせいぜい百分の数ミクロン程度にしかならず、塊状多結晶シリコンスライス法の場合に比べてもエネルギー変換効率が低い。

また、上記 CVD 法により形成した多結晶シリコン薄膜にレーザ光を照射し溶融再結晶化させて結晶粒径を大きくするという試みもなされているが低コスト化が十分でなく、また安定した製造も困難である。

このような事情はシリコンのみならず、化合物半導体においても共通な問題となっている。

これに対し、米国特許第 4,816,420 号明細

3

書に開示されている方法、即ち、マスク材を介して結晶基板上に選択的エピタキシャル成長および横方向成長法によりシート状の結晶を形成した後基板より分離することを特徴とする太陽電池の製造方法により薄型の結晶太陽電池が得られることが示された。

(発明が解決しようとしている課題)

上述の方法においてマスク材に設けられる開口部はライン状であり、このラインシードより選択的エピタキシャル成長および横方向成長を用いて成長させたシート状の結晶を分離するには結晶の劈開を利用して機械的に割がすためにラインシードの形状がある程度の大きさ以上では基板との接地面積が多くなるので割がす途中でシート状結晶の破損をひき起こしてしまう。特に太陽電池の大面積化を図る場合にはどんなにライン幅を狭くしても (実際的には 1 μm 前後) ライン長が数 mm 程度あるいはそれ以上の大きさになれば致命的な問題となる。

また上述の方法においてマスク材として SiO₂

4

を用いて 1000℃ の基板温度で選択的エピタキシャル成長および横方向成長によりシリコン薄膜を成長させる例が示されているが、このような高温度においては成長するシリコン膜と SiO₂ との反応によってシリコン層 / SiO₂ 界面近傍においてシリコン層側にかなりの積層欠陥 (面欠陥) が導入されることが一般的によく知られている。

このような欠陥は太陽電池としての特性に多大な悪影響を与える。これとは逆に成長温度が低い程、欠陥密度も低くなることが報告されているが

(H. Kitajima, A. Ishitani, N. Endo and K. Tanno, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L783 (1983))、成長速度が急激に落ちるため実用的な時間内で太陽電池形成に必要な膜厚を得ることができなくなる。

(発明の目的)

本発明の方法は上記従来技術の持つ欠点を除去し、良質な薄型シリコン太陽電池の製造方法を提供するものである。

本発明の目的はシリコンウエハ上に形成した薄

5

6

型半導体層をガラス基板等の基板に転写することにより安価な太陽電池を提供することにある。

また本発明の他の目的は絶縁層を介した選択的結晶成長において成長結晶／絶縁層界面近傍での成長結晶中の欠陥を低減することで高品質な太陽電池を提供することにある。

(発明の構成)

本発明は、上述の従来技術における問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものであり、特性の良好な薄型シリコン太陽電池の製造方法に係わるものである。即ち、本発明の太陽電池の製造方法は、シリコンウエハ上に成長したエピタキシャル層を剝離して得られる太陽電池の製造方法において、

- i) シリコンウエハ上に絶縁層を形成する工程と、
- ii) 前記絶縁層に周期的に微小の開口部を設けてシリコン表面を露出させる工程と、
- iii) 選択的エピタキシャル成長および横方向成長により該開口部に生じた山型シリコン単結晶同士が衝突するまで成長を行う工程と、

7

の揃った単結晶体の集合である多結晶シリコン薄膜を形成することである。

ここで選択的エピタキシャル成長法の一般的な原理について簡単に説明する。選択的エピタキシャル成長法とは、気相成長法を用いてエピタキシャル成長を行う場合に、第2図(A)、(B)に示されるように、シリコンウエハ上に形成された酸化膜等の絶縁層上では核形成が起きないような条件で絶縁層に設けられた開口部内の露出したシリコン表面を種結晶としてこの開口部内のみでエピタキシャル成長を行う選択的結晶成長法である。開口部を埋めたエピタキシャル層がさらに成長を続けた場合には結晶層は縦方向の成長を続けながら絶縁層の表面に沿って横方向にも成長していく。これが横方向成長法(Epitaxial Lateral Overgrowth)と呼ばれるもので、横方向に成長を続けると最終的に異なる開口部から成長したシリコン結晶同士が接触して連続膜が形成される。この時の縦方向対横方向の成長比やファセットの出現は一般に成長条件および基板の面方位や絶縁層

iv) 該単結晶体間に残った空隙を通して前記絶縁層を除去する工程と、

v) 該空隙を樹脂により埋める工程と、

vi) 前記山型単結晶体の表面に電極層を形成した後、該表面を樹脂を介して基板に固定する工程と、

vii) 前記山型単結晶体とシリコンウエハとを分離する工程と、

viii) 分離した前記山型単結晶体に裏面電極を形成する工程とを含み、かつ前記山型単結晶体は成長後において絶縁層との界面近傍での面欠陥密度が $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ 以下である領域を有するか、あるいは前記山型単結晶体を成長させる工程において、成長の初期段階に不純物添加を行う太陽電池の製造方法である。

本発明の主要な技術は第2図に示されたシリコンウエハ上に形成された非核形成面とシリコン種部(シード部)の領域を用いて行われる選択的エピタキシャル成長およびそれに引き続いて行われる横方向成長により、結晶方位と大きさ(粒径)

8

の厚さ、さらに絶縁層上に設けられる開口部の形状に依存する。

本発明者らは幾多の実験を重ねることにより、開口部の大きさを数 μm 以下の微小な領域とすることにより、絶縁層の厚さに関係なく縦方向対横方向の成長比がほぼ1で三次元的に絶縁層上で結晶成長していくこと、明瞭なファセットが現れて山型の単結晶体が得られ、これらが接触して連続膜を形成することを見出した(第2図、第3図)。

このとき、完全に連続膜を形成する前、即ち隣接する山型の単結晶体同士の間に空隙が残っている状態でこの空隙を通してエッチングにより絶縁膜がほぼ完全に除去できることを見出し、その結果上述の単結晶体の集合体である多結晶薄膜をシリコンウエハより容易に分離可能であるという知見を得た。

また本発明者らはさらに実験を重ねることにより、従来第4図(A)に示すようにシリコンウエハ上の絶縁層を SiO_2 としたときに開口部のま

9

わりの絶縁層との界面近傍に多数入っていた積層欠陥が、結晶成長時の成長温度を制御して成長初期は温度を下げ引き続いて温度を上げることにによりあるいは絶縁層を SiO_2 から Si_3N_4 に替えることにより、それぞれ同図 (B)、(C) に示すように大幅に減少できることを見出した。特に (B) の場合には SiO_2 上で実効的な成長速度をあまり落とさずに界面での欠陥の少ない連続薄膜が得られる。

また本発明者らはさらに実験を重ねることにより第4図 (A) に示した欠陥に対して結晶成長の初期の段階において同図 (D) に示すように意図的に不純物を導入して、欠陥の多い領域を不活性化してその上に欠陥の少ない良質な結晶層を成長させてこれを活性領域として使うことにより良好な半導体層が得られることを見出し、これらによって本発明の完成に至った。以下に本発明者らの行った実験について詳述する。

実験1 選択的結晶成長

第2図 (A) に示すように、 $500\mu\text{m}$ 厚の

11

が行われていることが確かめられた。このとき、開口部に対して成長した結晶が占める割合はどの a の値に対しても 100% であった。また、成長した単結晶体の中で表面のファセットがくずれないで明確に出ているものの割合は a の値に依存し、表2に示すように a が小さい程くずれている割合は少ない。

得られた単結晶体は全て互いに方位が揃っており、基板であるシリコンウエハから結晶方位を正確に受け継いでいることがわかった。

次に表1に示す条件でさらに成長時間を 90min と長くして成長を行い、成長終了後上と同様にウエハ表面を光学顕微鏡で観察したところ、第2図 (D) あるいは第3図 (C) に示すように、どの a の値に対しても単結晶体 203 (303) は隣接するもの同士が完全に接触しており、基板上方から見てマスマタに整然と並んだ単結晶体の集合からなる多結晶薄膜が得られていることが確かめられた。この時の単結晶体の高さは酸化膜 202 上から約 $40\mu\text{m}$ であった。第3図 (C) に示す

13

(100) シリコンウエハ 201 の表面に絶縁層 202 として熱酸化膜を 1000\AA 形成し、フォトリソグラフィを用いてエッチングを行い、第3図 (A) に示すような配置で一辺が a であるような正方形の開口部を $b = 50\mu\text{m}$ の間隔で設けた。ここで a の値として $1.2\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ の3種類の開口部を設けた。次に第7図に示す通常の減圧 CVD 装置 (LPCVD 装置) により選択的結晶成長を行った。原料ガスには SiH_4 、 C_2H_6 を用い、キャリアガスとして H_2 をさらに絶縁層 202 の酸化膜上での析出の発生を制御するために HCl を添加した。この時の成長条件を表1に示す。

成長終了後、ウエハ表面の様子を光学顕微鏡で観察したところ、第2図 (C) あるいは第3図 (B) に示すように、どの a の値に対しても粒径が約 $20\mu\text{m}$ の山型ファセットを有する単結晶体 203 (303) が $50\mu\text{m}$ 間隔で格子点上に規則正しく配列しており、第3図 (A) で決められた開口部 301 のパターンに従って選択結晶成長

12

B-B' に沿って多結晶を劈開し、断面研磨後、Seccoエッチングにより欠陥顕在化処理を行って走査型電子顕微鏡により粒界付近を観察したところ、通常の結晶方位が揃っていない多結晶シリコンで見られるような明確な界面は認められなかった。ただし、酸化膜との界面付近では結晶中に第4図 (A) に対応するような多数の欠陥が入っているのが認められた。このときの面欠陥密度は約 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であった。

得られた多結晶には第3図 (C) に示すように隣接する単結晶体 303 同士の間約 $8\mu\text{m}$ 角の空隙 304 が残っており、絶縁層である酸化膜 302 が一部露出している様子が見られた。この空隙 304 は成長時間をさらに長くすることにより完全に消失することが別の実験により確かめられた。

次に、上述した空隙を利用して多結晶薄膜の下地の絶縁層の除去を試みた。

実験2 絶縁層の除去

実験1で得られた空隙のある多結晶薄膜の成長

14

したシリコンウエハを49%濃度のHF水溶液に24時間浸漬させた。その後流水洗浄した後に乾燥させてからウエハ表面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察したところ、多結晶薄膜上の空隙内には酸化膜は認められなかった。そこで多結晶薄膜の表面にエポキシ樹脂を塗布し、ガラス板を支持体として張り付け、エポキシが硬化した後にガラス板をウエハより引き離そうとしたところ、容易に多結晶薄膜がウエハより分離され、結晶膜全体がそのままガラス板上に転写されることが明らかとなった。分断された多結晶薄膜の裏面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察したところ、一部酸化膜の残っている部分が認められたものの、大部分の酸化膜はエッチングされており、シリコン結晶が露出した状態であった。次に結晶成長時の成長温度を操作することにより欠陥の制御を試みた。

実験3 成長温度による欠陥密度の制御

前述したようにSiO₂上に成長させた結晶に入るSiO₂界面近傍での欠陥密度が結晶成長時の温

度によって変わり、成長温度が低い程、欠陥密度も低くなることが報告されている(H. Kitajima, A. Ishitani, N. Endo and K. Tanno, Jpn. J. Appl. Phys., **22**, L783 (1983))。しかし成長温度を下げれば良質な結晶が得られるが、逆に成長速度は急激に落ちてしまい、山型多結晶を成長、接触させて多結晶膜とするのが困難となる。

そこで太陽電池にしたときの構成を考慮して、成長温度を2段階に変化させることにより、実質的に成長速度をあまり落とさずに光電流の経路となるSiO₂界面近傍の結晶領域においては低欠陥密度となるような結晶が得られるかどうかについて実験を行った。

実験1と同じ基板を用い、表3の条件で成長温度を2段階に連続的に変えて結晶成長を行ったところ、第2図(D)あるいは第3図(C)に示すような連続多結晶膜を得た。これを第3図(C)に示すB-B'に沿って多結晶を劈開し、断面研磨後、Seccoエッチングにより欠陥顕在化処理を

15

行って走査型電子顕微鏡により観察したところ、酸化膜との界面付近において、第4図(B)に示すように開口部まわりでの欠陥は大幅に減少し、約 $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ となった。このように成長温度を2段階に変えて連続的に結晶成長させることにより、SiO₂界面付近での欠陥の少ない連続多結晶シリコン膜が得られることがわかった。

実験4 Si₃N₄上の欠陥密度

SiO₂とSi結晶との反応が結晶欠陥の誘因の一つと考えられるため、絶縁層としてSiO₂に替えてSi₃N₄を用いて実験を行った。Si₃N₄は通常のLPCVD装置を用いてSiH₂Cl₂とNH₃の熱分解からシリコンウエハ上に堆積し、膜厚は1000Åとした。実験1と同様にして表1の条件で結晶成長を行い、実験3と同様にしてSi₃N₄層との界面近傍での結晶中での欠陥密度を調べたところ、第4図(C)に示すようにSiO₂の場合に比べて減少しており、約 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ となった。

このように絶縁層をSi₃N₄に替えることによ

16

り欠陥密度が改善されることがわかった。

実験5 成長温度変化+Si₃N₄による欠陥の低減

さらに、上述の実験3、4の結果を基に絶縁層にSi₃N₄を用いて、表3の形成条件で実験3と同様にして結晶成長を行った。成長させた連続多結晶膜に対して実験3、4と同様にしてSi₃N₄層との界面近傍での結晶中の欠陥密度を調べたところ、第4図(B)に示すように減少が見られ、約 $7 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ という低い値が得られた。次に結晶成長の初期の段階において不純物を添加することにより不活性領域を形成し、その上に成長させた欠陥の少ない良質な結晶層を活性領域として使うことを試みた。

実験6 不純物添加による欠陥の影響の低減

欠陥の影響を極力抑えて良好なデバイス特性を得る目的で、結晶成長の初期の段階に不純物を添加して欠陥の多い酸化膜との界面付近の領域を不活性化し、次に不純物の導入を止めてその不純物を含む領域の上に続けて結晶を成長させることにより欠陥の少ない領域を設け、これを活性層とし

17

18

た。

S b ドープの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を用い実験 1 と同じようにして基板を作製した。表 4 の条件で成長条件を 2 段階に分けて結晶成長を行い、第 2 図 (D) あるいは第 3 図 (C) に示すような連続多結晶膜を得た。この時成長させた結晶の断面構造は第 4 図 (D) に示したようになっている。得られた多結晶膜の表面に Au を 200 Å の厚さで真空蒸着してショットキー障壁を形成し、逆方向飽和電流を測定した。表 1 の条件で多結晶膜を成長し同様にショットキー障壁を形成したものと比べると欠陥による再結合電流が減少し、全ての a の値において $10^2 \sim 10^3$ 倍程度低い電流値を示した。

このように成長条件を 2 段階に分けて結晶成長の初期段階に不純物を導入することにより、SiO₂ 界面付近での欠陥の影響を低減できることがわかった。

実験 7 不純物添加 + Si₃N₄ による欠陥の影響の低減

ころ、セル面積 0.16 cm² で開放電圧 0.42 V、短絡光電流 2.2 mA/cm²、曲線因子 0.67 となり、 $a = 4 \mu\text{m}$ で変換効率 6.2 % を得た。このように絶縁層上に形成した多結晶シリコン薄膜を用いて良好な太陽電池が形成可能であることが示された。

以上述べた実験結果に基づいて完成に至った本発明は前述したように、シリコンウエハ上に形成された絶縁層の一部を開口して選択的エピタキシャル成長法により山型単結晶シリコンを成長させ、その集合からなる多結晶薄膜を剝離して太陽電池を製造する方法に係わるものである。

第 1 図に本発明の方法により作製される太陽電池の構成について示す。

単結晶シリコン 102 の集合からなる多結晶シリコンの上部表面に p⁺ 層 103 が形成されており、隣接した単結晶シリコン 102 の間の空隙にはエポキシ樹脂 (図示せず) が充填されている。p⁺ 層 103 の上には反射防止膜を兼ねた透明電極 104 と集電電極 107 が備えられており、

さらに、上述の実験 4、6 の結果を基に絶縁層に Si₃N₄ を用いて、表 4 の形成条件で実験 6 と同様にして結晶成長を行った。成長させた連続多結晶膜に対して実験 6 と同様にしてショットキー障壁を形成し、逆方向飽和電流について測定したところ、実験 6 で得られた特性に対して 5 ~ 10 倍程度さらに低い電流値となった。

次に得られた低欠陥結晶薄膜を用いて太陽電池特性を評価した。

実験 8 太陽電池の形成

実験 3 と同様にして S b ドープの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いて単結晶シリコンの集合からなる空隙のある多結晶シリコンを成長し、その表面に B をイオン打ち込みにより 20 KeV、 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、800℃、30 min でアニールして p⁺ 層を多結晶の表面に形成した。このようにして作製した p⁺/多結晶シリコン/SiO₂/n⁺(100) Si 構造の太陽電池について AM 1.5 (100 mW/cm²) 照射下での I-V 特性の測定を行ったと

さらにその上のエポキシ樹脂 105 を介してガラス等の透明支持体 106 により多結晶シリコン全体が固定されている。また多結晶シリコンの下部表面には裏面電極 101 が形成されている。

次に、本発明の太陽電池の製造方法について第 5 図のプロセスに従って述べる。S b ドープの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いて実験 1 と同様にして第 2 図 (D) に示したような単結晶シリコンの集合からなる多結晶シリコン 503 を形成する。第 2 図 (D) は第 3 図 (C) において B-B' に沿った断面図を表しているが、説明を分かりやすくするために A-A' に沿った断面図を第 5 図 (A) ~ (H) に示す。第 5 図 (A) は第 2 図 (D) において空隙 504 が見える方向での断面を表している。(B) 次に実験 8 と同様にして表面にイオン打ち込みにより p⁺ 層を形成した後、空隙 504 を通して HF 水溶液により絶縁層である酸化膜 502 をエッチングにより除去し、(C) 多結晶表面にエポキシ樹脂 505 を塗布して空隙 504 を埋める。(D)

樹脂が硬化した後プラズマエッチングにより多結晶表面の樹脂のみを除去し、空隙の部分には樹脂を残しておく。(E)露出した多結晶表面に透明電極506、集電電極507を順に蒸着する。

(F)さらにその上から再度エポキシ樹脂511を塗布してガラス板等の支持体508により多結晶表面を固定する。(G)樹脂の硬化後シリコンウエハ501から多結晶シリコン層503を分離し、多結晶シリコン層503の裏面に残っている酸化膜を再度HF水溶液により完全に除去した後、(H)多結晶シリコン層503の裏面に電極509を蒸着により形成して工程を完了する。

本発明の太陽電池において使用される絶縁層としては、選択結晶成長中に核発生を抑制する点からその表面での核形成密度がシリコンのそれに比べてかなり小さいような材質が用いられる。例えば SiO_2 、 Si_3N_4 等が代表的なものとして使用される。

本発明に使用される選択的結晶成長用の原料ガスとしては SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、

2 3

および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスと H_2 および HCl との流量比等の形成条件によって異なるが、温度については例えば通常のLPCVD法では概ね600℃以上1250℃以下が適当であり、より好ましくは650℃以上1200℃以下に制御されるのが望ましい。特に絶縁層に SiO_2 を用いる場合には結晶成長初期の段階において欠陥を抑えてなおかつある程度以上の成長速度を維持するために850℃以上950℃以下とするのが好ましい。

同様に圧力については概ね10⁻³~760 Torrが適当であり、より好ましくは10⁻¹~760 Torrの範囲が望ましい。

また本発明の太陽電池に使用される多結晶薄膜を固定する支持体としては光入射面となることから光透過性のあるものが用いられ、例えばガラス、 SiO_2 、 Si_3N_4 、セラミックスやポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムあるいはシートなどが使用される。

本発明において単結晶体間の空隙の充填に用い

2 5

SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_2F_2 、 Si_2F_6 等のシラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なものとして挙げられる。

またキャリアガスとしてあるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えて H_2 が添加される。前記原料ガスと水素との量の割合は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは1:10以上1:1000以下(導入流量比)が適当であり、より好ましくは1:20以上1:800以下とするのが望ましい。

本発明において、絶縁層上での核の発生を抑制する目的で HCl が用いられるが、原料ガスに対する HCl の添加量は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、概ね1:0.1以上1:100以下が適当であり、より好ましくは1:0.2以上1:80以下とされるのが望ましい。

本発明において選択的結晶成長が行われる温度

2 4

られる樹脂は耐熱性、電気絶縁性、接着性、機械的強度、寸法安定性、耐食性、耐候性の面で優れたものを選択し用いることが好ましい。そのような樹脂の中でも本発明に用いる樹脂は液状であり、熱硬化、紫外線硬化、又は電子ビーム硬化等を生ずる硬化性樹脂が好ましい。そのような樹脂としては具体的には、エポキシ樹脂、ジグリコールジアシルカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等を挙げることができる。

以下、エポキシ樹脂を使用した樹脂の注入例を示すが、本発明に用いられる樹脂はエポキシ樹脂に限定されるものではない。

エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂エピコート154(商品名:油化シェルエポキシ樹脂製)を用い、これに硬化剤、反応性希釈剤として、それぞれ多官能固形酸無水物YH-308H(商品名:油化シェルエポキシ樹脂製)、アルキルモノグリシジルエーテルBGE(商品名:油化シェルエポキシ樹脂製)を混合させた後、減圧下で樹

2 6

脂の注形を行う。第8図に示した装置は、樹脂射出用のノズル806を減圧排気可能な処理容器内に設け、減圧下において樹脂の注形を行うことを可能にした装置である。一般に用いられている射出成形機と同様な構造を持つ樹脂射出ノズル806は樹脂タンク804と共にレール803上を移動できるようになっている。又、ノズル806および樹脂タンク804には恒温ヒーター805が並設されており、樹脂の温度を一定に保てるようになっている。更に同図の装置には、結晶上に塗布した樹脂を均一に広がらせるためにスキージ（ブレード）811を移動させるスキージ移動手段812が設けられている。

該装置を用いて樹脂を注形するには、まず、先に単結晶807を成長させた基板809を減圧容器801内に投入し、これを支持台808上に設置し、支持台808内に配されている加熱ヒーター802を100℃にセットする。続いて恒温ヒーター805を100℃にセットし、エポキシ樹脂エビコート154、硬化剤YH-308、反応

性希釈剤BGEを重量比で100:70:20の割合で樹脂タンク804につめ放置し、次いで真空ポンプ813を用いて減圧容器801内が 10^{-3} Torrの圧力となるように減圧排気する。樹脂タンク804内の樹脂が均一となったところで樹脂ノズル806より樹脂を結晶807上に吐出させ、スキージ移動手段812を用いて結晶807上の樹脂が約1 μ mの厚さで分布するように樹脂を広がらせる。樹脂が広がったところで圧力調整バルブ810を徐々に開いて減圧容器801内を大気圧とし、加熱ヒーター802の温度を100℃に保持したまま5時間放置した後、加熱ヒーター802の温度を200℃に上昇させ6時間放置する。ここで基板809を減圧容器801より取り出し、単結晶上の樹脂に触れてみると、樹脂は強固なものとなっていることがわかる。

本発明の方法により形成される多結晶薄膜を構成する単結晶体は、結晶成長中、あるいは成長後に不純物元素でドーピングして接合を形成するこ

27

とが可能である。使用する不純物元素としては、p型の不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、例えば、B, Al, Ga, In等が好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第Ⅴ族Aの元素、例えば、P, As, Sb, Bi等が好適なものとして挙げられるが、特に、B, Ga, P, Sb等が最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望する電気的特性に応じて適宜決定される。かかる不純物元素を成分として含む物質（不純物導入用物質）としては、常温常圧でガス状態であるか、または適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。このような化合物としては、 PH_3 , P_2H_4 , PF_3 , PF_5 , PCl_3 , AsH_3 , AsF_3 , AsF_5 , AsCl_3 , SbH_3 , SbF_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , B_2H_6 , B_2H_{10} , B_3H_9 , B_3H_{11} , B_4H_{10} , B_4H_{12} , AlCl_3 等を挙げるができる。不純物元素を含む化合物は、1種用いても2種以上併用してもよい。

本発明の太陽電池の製造法に用いられる選択的

28

結晶成長法を行う際に絶縁層に設けられる開口部の形状については特に規定はないが、正方形、円等が代表的なものとして挙げられる。開口部の大きさとしては、成長する山型単結晶体のファセットは実験1で示したように開口部が大きくなるにつれて崩れていく、即ち結晶性が悪くなる傾向があり、ファセットの崩れを抑えるためまた側面を容易にするために数 μ m以下とするのが望ましい。現実的にはフォトリソグラフィーのパターン精度に依るため、形状が正方形とした場合にaは1 μ m以上5 μ m以下が適当となる。また、開口部の設けられる間隔bとしては、上記の山型ファセットにおける光の反射率や電極形成の容易性を考慮して多結晶シリコン表面の凹凸が2 μ m以上40 μ m以内となるように10 μ m以上200 μ m以内とするのが適当である。

また本発明の方法による太陽電池の層構成については特に限定はなく、ショットキー型、MIS型、pn接合型、pin接合型、ヘテロ型、グンデム型等あらゆる構造について適用できる。

29

—326—

30

〔実施例〕

以下、本発明の方法により所望の太陽電池を形成するところを実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

前述したように、実験 3 と同様にして第 1 図あるいは第 5 図 (H) に示したような結晶方位の揃った単結晶シリコンの集合からなる p n 型太陽電池を作製した。第 5 図 (A) ~ (H) にその作製プロセスを示す。基板には P ドープの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。熱酸化膜の代わりに PSG (2000 Å) を堆積させて絶縁層 502 として用い、開口部を正方形とし、一辺が $a = 1.2 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $4 \mu\text{m}$ の 3 種類で $b = 50 \mu\text{m}$ の間隔で設け、通常の L P C V D 装置により表 3 の条件で選択結晶成長を行い、第 3 図 (C) に示したような結晶方位が互いに揃った単結晶シリコン 503 の集まりからなる多結晶シリコン薄膜をシリコンウエハ上に形成した

3 1

ビコート 154 (商品名: 油化シェルエポキシ樹脂) を用い、これに硬化剤、反応性希釈剤としてそれぞれ多官能固形酸無水物 YH-308H (商品名: 油化シェルエポキシ樹脂)、アルキルモノグリシジルエーテル BGE (商品名: 油化シェルエポキシ樹脂) を重量比 100:70:20 の割合で混合させた後、減圧化で樹脂の注形を行った。樹脂の注形は第 8 図に示すような装置を用い、樹脂射出ノズル 806 より多結晶表面 807 上に樹脂を吐出してスキージ 811 により樹脂を均一に広げた。100℃で 5 時間で樹脂を硬化させた後、 O_2 プラズマエッチング (O_2 流量: $500 \text{ sccm} / \text{min}$ 、圧力: 1 Torr 、高周波放電パワー: 200 W) により空隙 504 の部分のみ樹脂を残して多結晶表面を完全に露出させ、その後 250℃の温度で 3 時間樹脂のキュアリングを行った (第 5 図 (B) ~ (D))。多結晶表面の全面に透明導電膜 ITO 506 を電子ビーム蒸着し、さらにその上に集電電極 507 として Cr を $1 \mu\text{m}$ 真空蒸着した (第 5 図 (E))。電極表面に再度

3 3

〔第 5 図 (A)〕。

このとき同時に PSG から P が熱拡散して多結晶シリコンの裏面側に n 層が形成される (図示せず)。

実験 8 と同様にして多結晶シリコン表面に B をイオン打ち込みにより 20 KeV , $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、800℃、30 min でアニールして p 層 510 を多結晶の表面に形成した。イオン打ち込みを行う際、基板に対して垂直方向から数度オフした角度で打ち込みを行い、単結晶体間に見える空隙において絶縁層に接している結晶の周辺部分にイオンが届かないようにした。このようにすることで裏面電極を形成する際に接合部分との間のリークが避けられる。

次にウエハを 49% 濃度の H F 水溶液に 24 時間浸漬し、約 $8 \mu\text{m}$ 角の空隙 504 を通して PSG 502 をエッチングして除去し、ウエハを流水洗浄して乾燥させた後に、多結晶表面側にエポキシ樹脂 505 を塗布して空隙 504 を埋めた。エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂エ

3 2

エポキシ樹脂 511 を上述と同様にして塗布してガラス板である支持体 508 により多結晶シリコン膜全体を固定し、樹脂を硬化させた後、シリコンウエハ 501 から単結晶 503 の集合体である多結晶シリコン層を分離し、裏面に残存している一部の PSG を 10% 濃度の H F 水溶液でエッチングした。最後に分離した多結晶シリコン層の裏面に真空蒸着により Cr を 3000 Å 付けて裏面電極 509 を形成した (第 5 図 (F) ~ (H))。

得られた p n 型太陽電池の I-V 特性について AM 1.5 の光照射下で測定を行った。この時のセル面積は 0.16 cm^2 であった。表 1 の条件で成長時間を 90 min として成長を行ったときに得られる多結晶シリコン膜を用いて同様に作製した太陽電池と特性を比較した結果を表 5 に示す。

いずれの場合も基板温度が 1030°C で単一で形成された多結晶太陽電池に比べて本発明の 2 段階成長で形成された多結晶太陽電池の方が高い特性が得られている。 a が大きくなるにつれて特性が劣下していく傾向があるのは結晶成長時における

3 4

ファセットの崩れ、従って結晶性の低下から生じる欠陥率位の増大に依るものと思われる。

実施例 2

実施例 1 と同様にしてアモルファスシリコンカーバイト/多結晶シリコンヘテロ型太陽電池を作製した。基板には P ドーパの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) を用い、常圧 CVD 法により PSG 膜を 3000 Å 堆積させた。開口部は大きさを $a = 1.2 \mu\text{m}$ のみとし、 $b = 30 \mu\text{m}$ の間隔で設けた。通常の LPCVD 法により表 6 の条件で選択結晶成長を行い、結晶方位の揃った単結晶シリコンの集まりからなる多結晶シリコン薄膜を形成した。このとき単結晶間に残った空隙の大きさは約 $6 \mu\text{m}$ 角であった。第 6 図 (A) ~ (H) に作製したヘテロ型太陽電池のプロセスを示す。実施例 1 で示した第 5 図の場合とほとんど同じであるが、(B) において p 層 510 の代わりに p 型アモルファスシリコンカーバイト 610 が多結晶シリコン上に形成される。

p 型アモルファスシリコンカーバイト層 610

35

型太陽電池を作製した。第 9 図 (A) ~ (H) にその作製プロセスを示す。基板には P ドーパの (100) シリコンウエハ ($\rho = 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。絶縁層 902 には熱酸化膜 (1000 Å) を用い、開口部は $a = 1.2 \mu\text{m}$ 、 $b = 50 \mu\text{m}$ とした。第 7 図に示す通常の LPCVD 装置により表 8 の条件で選択的結晶成長を行い、第 3 図 (C) に示したような結晶方位が互いに揃った単結晶シリコン 903 の集まりからなる多結晶シリコン薄膜をシリコンウエハ上に形成した (第 9 図 (A))。以下、実施例 1 と同じプロセスにより p-n 接合を有する別型太陽電池を作製した。

得られた p-n 型太陽電池の AM1.5 光照射下での I-V 特性について測定を行ったところ、セル面積 0.16 cm^2 で開放電圧 0.47 V 、短絡光電流 2.4 mA/cm^2 、曲線因子 0.71 、変換効率 8% となり、結晶成長の初期の段階に不純物を添加しない場合 (実施例 1) に比べてさらに特性が改善された。

実施例 4

は通常のプラズマ CVD 装置により、表 7 に示す条件で多結晶シリコン表面上に 100 Å 堆積させた。この時のアモルファスシリコンカーバイト膜の暗導電率は $\sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、C と Si の膜中の組成比は 2 : 3 であった。

また、透明導電膜 606 としては ITO を約 1000 Å 電子ビーム蒸着し、導電極 607 として Cr を $1 \mu\text{m}$ 真空蒸着して形成した。

このようにして得られたアモルファスシリコンカーバイト/多結晶シリコンヘテロ型太陽電池の AM1.5 光照射下での I-V 特性の測定を行ったところ (セル面積 0.16 cm^2)、開放電圧 0.52 V 、短絡光電流 2.0 mA/cm^2 、曲線因子 0.56 となり、変換効率 5.8% という高い値が得られた。これは従来のアモルファスシリコンカーバイト/単結晶シリコンヘテロ型太陽電池に比べて遜色のない結果である。

実施例 3

実施例 1、2 と同様にして第 9 図 (H) に示したような界面付近の領域に不純物を添加した p-n

36

実施例 1、2、3 と同様にして第 10 図に示すような p-i-n 型多結晶太陽電池を作製した。第 10 図の太陽電池は選択結晶成長中に不純物を原料ガスに微量添加することで p-i-n 接合を単結晶体の中に作り込んだものである。ここで重要な点は p/i 接合の端面が空隙ができる部分において絶縁層 1002 上にあるため、得られた多結晶体をウエハから剝離するために絶縁層をエッチングして取り去ってしまうと接合端面が露出してしまい、その後の工程 (裏面電極の形成に伴う電気的絶縁/分離等) が大変になる。そこで、第 10 図 (A) に示すように、あらかじめ絶縁層を基板 $1001/\text{SiO}_2$ 、 $1002/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $1002'$ のように 2 層構造にしておいてから反応性イオンエッチング法を用いて微小開口部を設け、選択的結晶成長法により多結晶膜を得た。

SiO_2 、 Si_3N_4 は各々常圧 CVD 法、LPCVD 法により堆積し、膜厚はそれぞれ 1000 Å、3000 Å とした。開口部の大きさは $a = 1.2 \mu\text{m}$ とし、間隔は $b = 50 \mu\text{m}$ とした。選択的結

37

38

品成長法により単結晶体を成長中に不純物の種類および量を変化させて基板側から順にn i pと導電型を変えて接合を形成した。表9に成長条件を示す。

不純物の切り換えは、成長していく単結晶体が約10 μ mになるところまではPH₃を導入してn層を形成し、その後はPH₃を止め、単結晶同士が接触して空隙が約6 μ m程度になったところで今後はB₂H₆を導入してp層を結晶表面に約2000Å形成するという具合に行った。

このようにして得られた多結晶薄膜に対して第10図(A)～(H)に示すようなプロセスでpin接合を有する太陽電池を作製した。上述したように、絶縁層は2層構造になっており、空隙1004を通してまず反応性イオンエッチングによりSi₃N₄・1002'をエッチングし、次いで49%濃度のHF水溶液に浸漬してSiO₂層1002を除去した。このようにして、pin接合の端面はSi₃N₄膜によって保護され、かつ剥離した後もn層1003'に足が出ているため直

面電極との接続も容易に行うことができる。その他のプロセスは全て実施例1、2と同様にして行った。

上述のプロセスを経て作製したpin接合型多結晶太陽電池のAM1.5照射下でのI-V特性を調べたところ、セル面積0.16 cm^2 で開放電圧0.51V、短絡光電流25mA/ cm^2 、曲線因子0.7となり、8.9%という高い変換効率が得られた。

以上述べたように、本発明の多結晶太陽電池の製造方法により、選択的結晶成長において成長結晶/絶縁層界面近傍での成長結晶中の欠陥が低減され、高品質な薄膜太陽電池が作製できるようになった。

また、多結晶シリコン薄膜の構成要素である単結晶体の間に残存する空隙を利用してウエハから剝離してガラス等の支持体に固定できること、さらにウエハの再利用が何度も可能であることから、量産性のある安価な太陽電池が製造されることが示された。

3 9

表 1

| ガス流量比 (l/min) | 基板温度 (℃) | 圧力 (Torr) | 成長時間 (min) |
|---|-------------|--------------|---------------|
| SiH ₂ Cl ₂ /HCl/H ₂ =0.53/2/100 | 1030 | 80 | 20 |

表 2

| a (μ m) | 1.2 | 2 | 4 |
|--------------|------|------|------|
| ファセット率 (%) | 96.4 | 93.1 | 84.6 |

表 3

| SiH ₂ Cl ₂ /HCl/H ₂ (l/min) | 基板温度 (℃) | 圧力 (Torr) | 成長時間 (min) |
|---|-------------|--------------|---------------|
| 0.53/2/100 | 950 | 100 | 40 |
| 0.53/2/100 | 1060 | 100 | 80 |

表 4

| SiH ₂ Cl ₂ /PH ₃ /HCl/H ₂ (l/min) | 基板温度 (℃) | 圧力 (Torr) | 成長時間 (min) |
|--|-------------|--------------|---------------|
| 0.53/3.2 $\times 10^{-2}$ /2.0/100 | 1060 | 100 | 10 |
| 0.53/0/2.0/100 | 1060 | 100 | 60 |

4 0

表 5

| a (μ m) | 1.2 | 2 | 4 |
|--------------|-----|-----|-----|
| 変換効率 (%) | 7.6 | 7.3 | 7.1 |
| 950→1060℃ | | | |
| 変換効率 (%) | 4.5 | 4.1 | 4.0 |
| 1030℃ | | | |

表 6

| ガス流量比 (l/min) | 基板温度 (℃) | 圧力 (Torr) | 成長時間 (min) |
|--|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| SiH ₂ Cl ₂ /HCl/H ₂ = 0.53/2.0/100 ↓ 0.53/1.6/100 ↓ 0.53/2.0/100 | 950 ↓ 950 ↓ 1060 | 100 ↓ 100 ↓ 100 | 20 ↓ 40 ↓ 80 |

表 7

| ガス流量比 | 基板温度 | 圧力 | 放電電力 |
|---|------|---------|------|
| SiH ₄ /CH ₄ = 0.8cc/0.2cc B ₂ H ₆ /SiH ₄ = 1.5 $\times 10^{-2}$ | 350℃ | 0.5Torr | 8 W |

4 1

4 2

表 8

| SiH ₂ Cl ₂ /PH ₃ /HCl/H ₂ (l/min) | 基板温度 (℃) | 圧 (Torr) | 成長時間 (min) |
|--|-------------|-------------|---------------|
| 0.53/3.2×10 ⁻³ /2.0/100 | 950 | 100 | 30 |
| 0.53/0/2.0/100 | 1060 | 100 | 85 |

表 9

| SiH ₂ Cl ₂ (l/min) | HCl (l/min) | H ₂ (l/min) | PH ₃ / SiH ₂ Cl ₂ (ppm) | BaH ₂ / SiH ₂ Cl ₂ (ppm) | 基板温度 (℃) | 反応圧力 (Torr) |
|---|----------------|---------------------------|--|---|-------------|----------------|
| 0.6 | 2.0 | 100 | 0 | 4000 | 1030 | 80 |
| 0.53 | 2.0 | 100 | 0 | 0 | 1060 | 120 |
| 0.53 | 2.0 | 100 | 6000 | 0 | 950 | 100 |

た図である。

第8図は樹脂の注形を行う装置を示した図である。

第9図、第10図はそれぞれ、本発明の方法により作製したpn型、pin型太陽電池の製造工程を示した図である。

図において、

201、501、601、809、901、1001
…シリコンウエハ、
202、302、502、602、902、1002、
1002' …絶縁層、
102、203、303、503、603、807、
903、1003、…単結晶シリコン
204、301 …開口部、
304、504、604、904、1004 …空隙、
305 …粒界、
903'、1003' …n型シリコン層、
103、510、910、1010 …p型シリコン層、
105、505、511、605、611、905、
911、1005、1011 …エポキシ樹脂、

(発明の効果)

以上述べてきたように、本発明によれば、ウエハ上で形成した高い変換効率を有する多結晶薄膜太陽電池をガラス等の支持体に転写することが可能となった。これにより、量産性のある安価で良質の薄膜太陽電池を市場に提供することができるようになった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法により作製したpn型太陽電池の断面図を示したもので、第5図はその製造工程を説明した図である。

第2図は選択的結晶成長法について説明した図である。第3図は本発明の方法により得られた山型結晶が三次元的に成長していく過程を説明した図である。

第4図は本発明の方法により結晶に入る欠陥が低減される様子を説明した図である。

第6図は本発明の方法により作製したヘテロ型太陽電池の製造工程を示したものである。

第7図は一般的なLPCVD装置の概略を示し

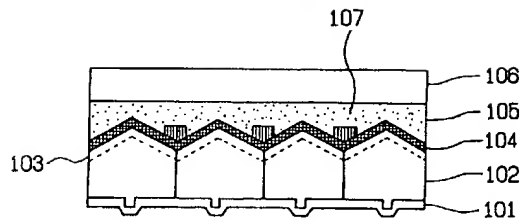
104、506、606、906、1006
…透明導電層、
107、507、607、907、1007
…集電電極、
106、508、608、908、1008…支持体、
610…p型アモルファスシリコンカーバイト層、
101、509、609、909、1009
…裏面電極、
701…ガス供給系、702…ヒーター、
703…石英反応管、704…基板、
705…リセブタ、801…減圧容器、
802…基板加熱ヒーター、803…レール、
804…樹脂タンク、805…恒温ヒーター、
806…樹脂射出ノズル、808…支持台、
810…圧力調整バルブ、811…スキージ、
812…スキージ移動手段、813…排気装置。

特許出願人 キヤノン株式会社

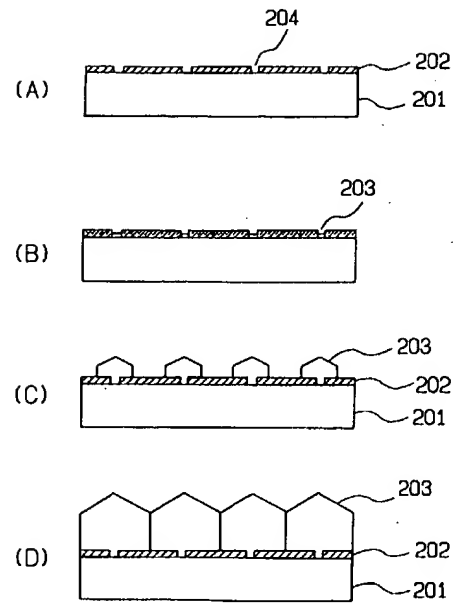
代理人 弁理士 萩上豊規



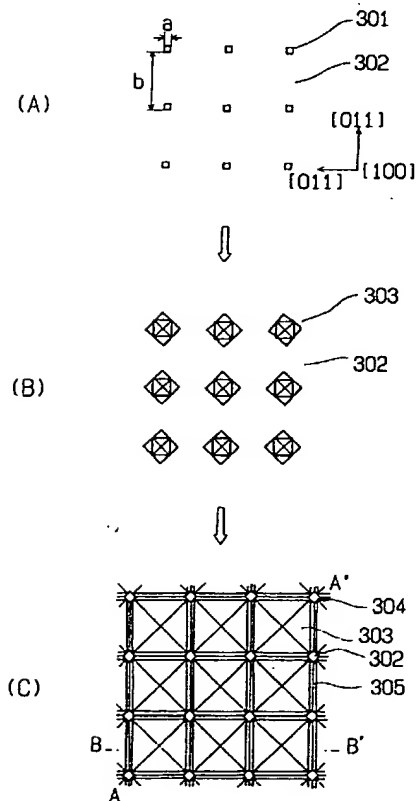
第 1 図



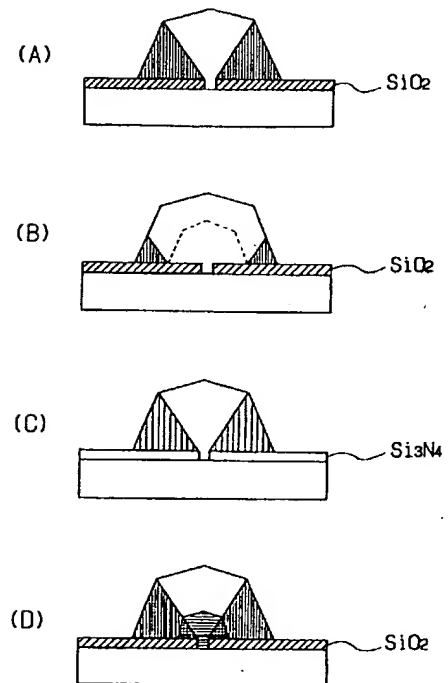
第 2 図



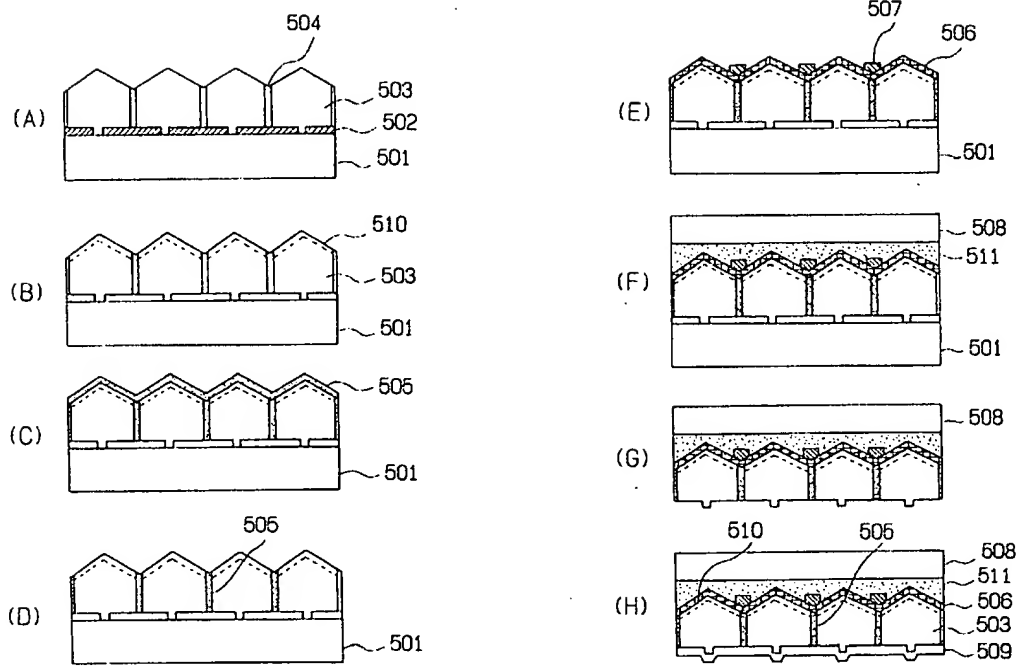
第 3 図



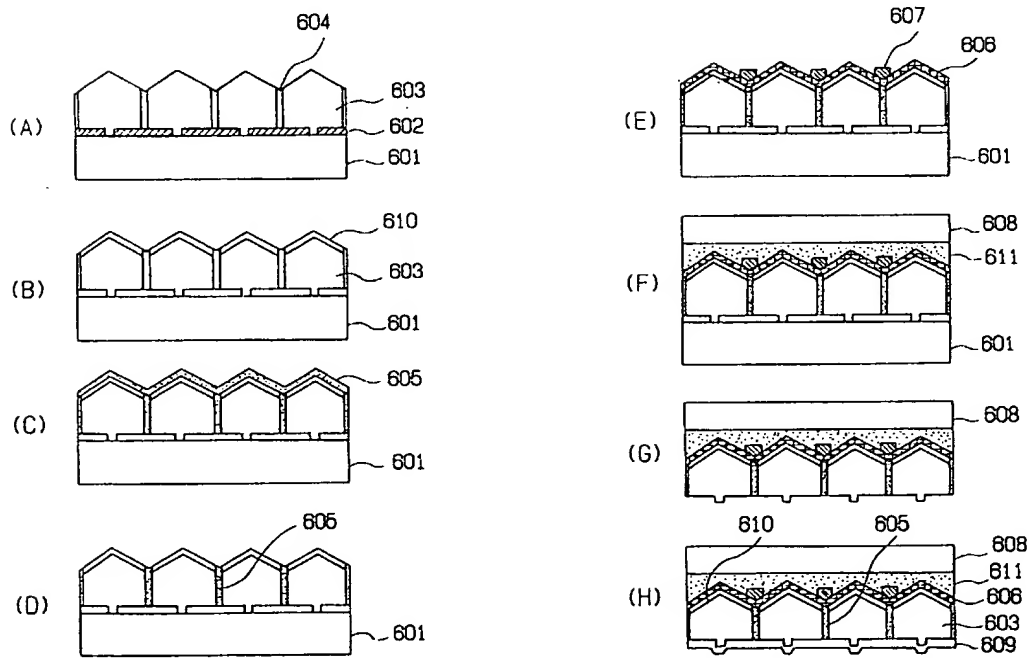
第 4 図



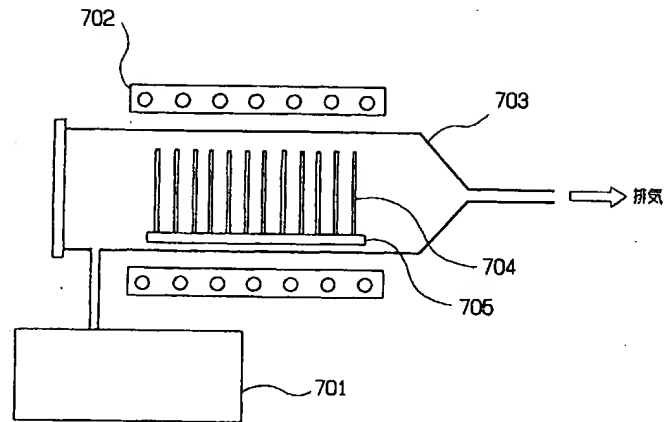
第 5 図



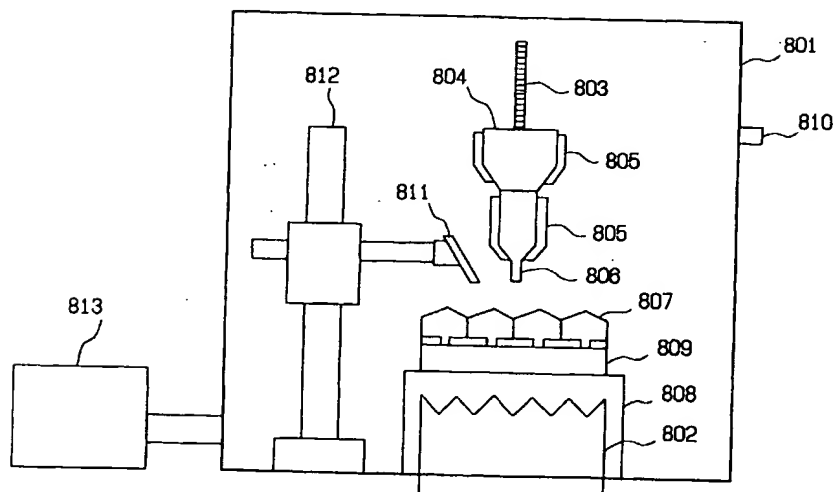
第 6 図



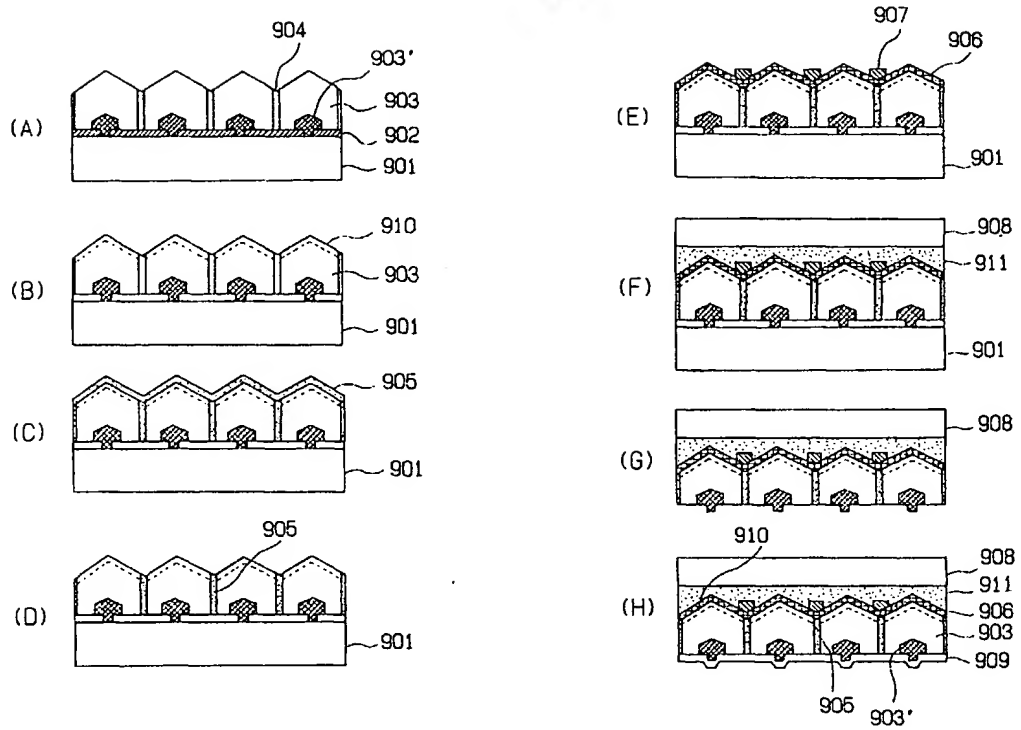
第 7 圖



第 8 圖



第 9 図



第 10 図

